

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1919-1920

N° 15

Le Zinc dans l'Organisme Humain

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Juillet 1920

PAR

SINICHA GIAYA

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BELGRADE

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

JURY { MM. GUERBET, *Président.*
LEBEAU, *Professeur.*
DAMIENS, *Agrégé.*

IMP. A. CORPS

25, RUE GAY-LUSSAC, 25

1920

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1919-1920

N° 15

LE ZINC
dans l'Organisme Humain

THÈSE

pour l'Obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(Pharmacie)

par

SINICHA GIAYA

Licencié ès Sciences de l'Université de Belgrade

Pharmacien de 1^{re} classe

JURY :

MM. GUERBET, *Président* ; LEBEAU, *Professeur* ;

DAMIENS, *Agrégé*

IMP. A. CORPS

25, RUE GAY-LUSSAC, 25

1920



Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. H. GAUTIER, *Doyen*, *, ☉ I.
 BOURQUELOT, *Assesseur*, *, ☉, I.
 G. DURSANT, *Secrétaire*, ☉, I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut,	
O. *, ☉ I.....	Botanique générale.
VILLIERS, *, ☉ I.....	Chimie analytique.
BOURQUELOT, Membre de l'Institut, *, ☉ I.....	
H. GAUTIER, *, ☉ I.....	Pharmacie galénique.
RADAIS, *, ☉ I.....	Chimie minérale.
BEHAL, C. *, ☉ I.....	Cryptogamie.
PERROT, O. *, ☉ I.....	Chimie organique.
COUTIERE, *, ☉ I.....	Matière médicale.
BERTHELOT, Membre de l'Institut, ☉ I.....	Zoologie.
GRIMBERT, *, ☉ I.....	Physique.
LEBEAU, *, ☉ I.....	Chimie biologique.
DELEPINE, *, ☉ I.....	Pharmacie chimique.
GUERBET, ☉ I.....	Hydrologie et Hygiène.
	Toxicologie.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. *, ☉ I.

Professeur honoraire : M. MOUREU, O. *, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY, *, ☉ I.....	Minéralogie.
MARC HONORAT, *, ☉ I....	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
GUERIN, ☉ I.....	Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BOUGAULT, ☉ I.	TASSILLY, *, ☉ I.	GORIS, *, ☉ I.
SOMMELET, ☉ I.	GUERIN, ☉, I.	LAUNOY,
DAMIENS.	LUTZ, ☉ I.	HERISSEY, ☉ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, *, ☉ I.....	Chimie générale.
COUSIN, ☉ I.....	Chimie analytique.
SOUEGES, ☉ A.....	Micrographie.
LEROUX, ☉ I.....	Physique.
DEVAL, ☉ I.....	Microbiologie.
JAVILLIER, *, ☉ I.....	Travaux généraux de 4 ^e année.

Chef du Laboratoire des Examens pratiques :

M. JAVILLIER, *, ☉ I.

Bibliothécaire en Chef : M. DORVEAUX, ☉ I.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
Introduction	5

PREMIÈRE PARTIE

Dissémination du zinc dans la nature

Historique	13
I. — Présence du zinc dans le règne minéral	14
II. — Présence du zinc dans le monde organique :	
a) Le zinc chez les végétaux	15
b) Le zinc chez les animaux et les hommes	16

DEUXIÈME PARTIE

Méthode analytique : Recherche et dosage du zinc dans l'organisme humain

I. — Destruction des matières organiques :	
a) Historique	23
b) Méthodes employées dans ce travail	24
II. — Méthodes de dosage du zinc :	
a) Caractères chimiques	31
b) Dosage du zinc	31
c) Méthodes employées au cours de ce travail	33
III. — Dosage du zinc dans l'organisme humain	39

Le zinc chez l'homme

I. — Dans les viscères humains	40
II. — Chez le fœtus humain	45
III. — Dans divers organes humains	46
IV. — Dans lait de la femme, l'urine et les os	49

Le zinc chez les animaux

Chien	49
Lapin	51
Cobaye	51

Le zinc chez l'homme	52
Répartition du zinc dans les divers organes humains	53
Le zinc chez quelques animaux domestiques	54

Conclusions	55
-------------------	----

INTRODUCTION

Pendant longtemps on a considéré les substances organiques provenant des êtres vivants comme très différentes des produits d'origine minérale; on ne leur connaissait comme éléments de constitution que le carbone, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène; parfois, on avait signalé la présence d'un peu de chlore, de soufre et de phosphore.

Cependant, les phénomènes biologiques incitèrent les chimistes à rechercher si la substance des êtres vivants ne contenait pas d'autres éléments, qui auraient permis d'expliquer chimiquement la fameuse et mystérieuse « *force vitale* » des alchimistes et des philosophes.

Ce fut le point de départ des recherches sur la constitution de la matière en général; recherches qui ont illustré le dix-neuvième siècle.

Si, malheureusement, elles sont encore loin d'avoir expliqué toutes les causes des phénomènes vitaux, du moins, elles ont permis de constater la présence d'une foule d'éléments autres que ceux jusqu'alors admis comme existant normalement dans l'organisme.

En effet, on a constaté jusqu'à présent que la substance des êtres vivants contenait plus de trente éléments différents.

A chacun d'eux correspond un rôle biologique, sans doute spécial. La présence de certains a été constamment observée, ce qui a fait dire que ces éléments étaient « *normaux* », bien entendu, en excluant toute présence due à des causes d'introduction accidentelle.

C'est ainsi que A. GAUTIER et BERTRAND, chacun de leur côté, ont trouvé de l'arsenic dans des végétaux et des animaux marins qu'ils avaient recueillis et pêchés eux-mêmes, avec toutes les précautions nécessaires.

Il serait oiseux, ici, d'insister sur le rôle connu des éléments normaux de l'organisme et que l'on peut qualifier de fondamentaux : *carbone, oxygène, azote, hydrogène, soufre, phosphore, chlore*, et qui forment, avec le *silicium*, le *calcium*, le *magnésium*, le *sodium* et le *potassium* les éléments dit « *plastiques* », c'est-à-dire constituant la base des tissus.

Mais, à côté de ces *éléments plastiques*, G. BERTRAND et d'autres distinguent les éléments « *catalytiques* », terme un peu mystérieux, désignant des éléments qui, le plus souvent à l'état de traces, ne semblent agir que par leur présence et leur extrême division, pour provoquer des réactions diastasiques ou oxydasiques.

Quel que soit le rôle de ces éléments, nous allons rappeler brièvement ceux qui ont été trouvés dans les milieux organiques et organisés.

FLUOR. — Sa présence est signalée dès 1846, par WILSON, dans le lait et les ossements modernes et fossiles. NICKLES, en 1856, le trouve dans le sang et l'albumine de l'œuf, la gélatine, les poils, la bile, la salive et l'urine. SAHN et HORSTMAR le rencontre dans les pois, l'orge EFFRONT, en 1891, montre l'influence du fluorure de potassium sur l'accroissement de la levure. CARNOT (1893) le dose dans les os. (Teneur en fluorure de calcium pour 100 de cendres : homme : 0 gr. 35), et tout récemment M. A. GAUTIER a montré l'influence bienfaisante des engrais fluorés sur la croissance de certains végétaux.

IODE. — CHATIN (1850) décèle l'iode dans l'œuf et le lait; GRANGE (1852) en trouve dans l'urine; LOHMEYER (1853), WADLER (1866), BOURCET (1900) reconnaissent cet élément dans l'œuf (pour 1.000 gr. : 0 gr. 00038), le lait et dans les différentes parties de l'organisme. Les cheveux et les ongles humains en contiennent 0 gr. 0025 et 0 gr. 0017 par kg. BAUMANN (1895-96) établit sa présence dans le corps thyroïde (hommes : pour 1 gr. de glande

séchée (0,3 — 0,9); GLEY (1897) dans les glandules parathyroïdes.

Dans les aliments : dès 1850, CHATIN en trouve dans un grand nombre d'aliments végétaux; BOURCET, en 1899, sur 235 végétaux, trouve 110 fois la présence de l'iode.

Enfin, l'iode existe en grandes quantités dans les plantes marines, d'où il a été extrait, en 1811, par COURTOIS.

BROME. — Le brome n'est pas considéré comme faisant partie des organismes élevés. GRANGE, en 1852, puis RABUTEAU, en 1868, signalent sa présence dans les urines. Cependant, BALDI (1898) le trouve dans la glande thyroïde; BOURGET, en 1900, dans la peau et les poils (pour 1.000 gr. de matières : les cheveux et les ongles : 0 gr.0017 — 0 gr. 0025), puis dans les éponges (WURTZ), et chez tous les animaux marins (BOURCET) (1900).

ARSENIC. — Dès 1894, MARCHAND a considéré comme à peu près certains l'existence de l'arsenic physiologique chez les animaux; A. GAUTIER (1899) le décèle dans la glande mammaire (vache, 0 gr. 0013 pour 1 kg), le cerveau (homme : 0 gr. 0003 pour 1 kg), les productions épidermiques. G. BERTRAND, en 1902, grâce à sa technique spéciale, trouve des traces d'arsenic dans tout le règne animal et végétal.

MANGANESE. — WURZER (1830) signale la présence du manganèse dans le sang; MILLION le dose en 1848. RICHE, en 1878, confirme sa constance dans le sang et le lait. PICHARD, en 1898, le trouve dans l'œuf, les os, les cheveux, dans un grand nombre de végétaux. En 1897, le travail de Gabriel BERTRAND met en relief le rôle oxydant du manganèse, rôle que ABELOUS et BIARNES (1897) PIERI et PORTIER (1897) et d'autres constatent dans la série animale. JADIN et ASTRUC (1912) le dosent dans les aliments; en 1913, MARCELET le trouve en très grande quantité chez les végétaux marins.

BORE. — Les travaux de JAY (1896) font entrer le bore dans la série des corps vitaux. AGHULON et Gabriel BERTRAND le dosent dans toute la série animale et végétale.

FER. — BUNGE, en 1874, dose le fer dans le lait. POLECK et WEBER, en 1880, dans l'œuf.

Il est signalé dans tous les tissus animaux ou végétaux.

CUIVRE. — JOHN (1816), BUCHOLZ (1817), MEISNER (1817) le trouvent dans des végétaux.

VAUGUELIN puis SARZEAU (1830) le signalent dans le sang. SARZEAU (1832), dans la chair de bœuf; DEVERGIE et HERVY (1838), dans le corps humain (0 gr. 0016 pour 1.000 gr. des reins), fait confirmé par un grand nombre de chimistes. GORUP, BESANEZ (1880) le trouve dans le lait et l'œuf.

GALIPPE (1883), MESTRE (1890), LEHMANN (1895) le dosent dans les végétaux. Le cuivre est rencontré dans toute la série végétale et animale.

PLOMB. — DEVERGIE et HERVY (1838) trouvent le plomb dans l'organisme; MILLON, en 1848, le signale dans le sang; LEGRIP, dans le foie; FAUCONNIER, dans le foie et le cerveau. On l'a aussi constaté dans les plantes : les asperges et les artichauts, notamment.

ZINC. — La présence du zinc, objet de ce travail, a été signalée dans le règne végétal, mais sa présence n'a pas été confirmée aussi unanimement dans le règne animal.

Les métaux qui ont été encore trouvés n'offrent, pour la plupart, qu'un intérêt un peu secondaire; nous nous bornons à les résumer brièvement.

L'ARGENT, trouvé dans le sang par MALAGUTI, DUROCHER et SARZEAU, en 1850, puis dans les végétaux marins et quelques végétaux terrestres.

LE LITHIUM, trouvé dans les végétaux, les urines et le sang de l'homme, par BUNSEN et KIRCHHOFF.

LE BARYUM. — SCHEELE signale, dès 1788, sa présence dans les cendres des arbres et des arbrisseaux; FORCHAMMER, en 1865, dans celles des algues marines; LAMBLING, en 1892, le trouve dans presque tous les tissus vivants.

L'ALUMINIUM. — Dès 1845, BIBRA indique sa présence dans la fibre musculaire; DELACHANAL et MERMET

(1874) le trouvent dans un calcul intestinal d'esturgeon. BERTHELOT et ANDRÉ (1895) démontrent sa présence dans le règne végétal.

Le STRONTIUM, le RUBIDIUM, le COESIUM existent chez les organismes inférieurs. DIEULAFAIT trouve le *Strontium*, dès 1877, dans les parties calcaires des organismes marins; le *Rubidium* et le *Coesium* existent dans le règne végétal, notamment chez la betterave.

Tous les éléments que nous venons de passer en revue existent-ils normalement dans la cellule initiale? Ou bien y sont-ils apportés, dans la suite, par les aliments ou par le milieu vital?

Un fait existe : c'est leur présence constante dans la plupart des organismes vivants, leur rôle doit donc être vital et nettement défini : qu'ils agissent par action catalytique, qu'ils existent à l'état d'éléments plastiques, qu'importe, à notre point de vue purement analytique; nous laissons aux biologistes le soin de tirer les conclusions qu'ils jugeront probantes.

Nous avons eu seulement en vue de rechercher jusqu'à quel point les doses de certains éléments trouvés, sinon normalement, du moins habituellement; dans l'organisme, pouvaient intervenir comme causes d'erreur dans l'appréciation des résultats de l'analyse toxicologique.

On sait, par exemple, en ce qui concerne l'*arsenic*, le plus important de ces *éléments « catalytiques »*, que les proportions normales de l'organisme humain ne préoccupent pas beaucoup l'expert toxicologue. Elles sont, en effet, trop faibles pour entrer en ligne de compte (0,000.003 à 0,000.007 0/0 des viscères) et peuvent échapper, d'ailleurs, à la sensibilité des procédés employés lors des expertises.

Mais l'expert doit, par contre, se préoccuper des traces d'arsenic pseudonormales telles qu'elles ont été définies par KOHN-ABREST (1); on voit alors tout le côté délicat

(1) E. KOHN-ABREST. Les nouvelles médications arsénicales et l'expertise toxicologique. (*Bul. Soc. Méd. Légale*, 1918, séance du 11 mars.)

de la question des éléments normaux et des éléments habituels, car, à côté des éléments normaux ou de constitution, il faut tenir compte des éléments habituels de l'organisme. C'est ainsi que le plomb, le zinc, et même le mercure présentent de l'intérêt (1).

On voit combien cette question des éléments « normaux » ou « habituels » est importante, prise dans son ensemble, dans la pratique des expertises toxicologiques, où l'interprétation des résultats est pour le chimiste légal une des tâches les plus délicates et des plus redoutables.

Aussi, toute contribution sérieuse à cette étude ne peut être que bienvenue.

C'est ce que nous avons tenté ici, en essayant de rechercher systématiquement le zinc, dont la présence normale dans l'organisme humain n'a pas été unanimement confirmée.

Cette question vient d'être à nouveau soumise à l'attention des toxicologues par un travail récent du professeur GHIGLIOTTO (1). En outre, la présence du zinc dans l'organisme prend un intérêt plus grand au point de vue de l'hygiène industrielle, depuis la substitution de l'oxyde de zinc à la céruse dans les peintures.

Après avoir rappelé les données bibliographiques au sujet du zinc normal, nous avons vérifié et comparé entre elles les différentes méthodes analytiques employées, puis nous avons recherché, par une méthode appropriée, le zinc dans un certain nombre de substances d'origine animale, notamment dans les viscères humains, mis à notre disposition au « *Laboratoire de Toxicologie de la Préfecture de police* ». Et enfin, nous avons essayé de tirer de cette étude les conclusions utiles qui pouvaient en découler.

(1) Au cours de ces expertises, M. KOHN-ABREST trouve en moyenne quelques centièmes de milligrammes de mercure pour 100 gr. de foie humain, dont la présence ne saurait être retenue pour les conclusions.

(2) C. GHIGLIOTTO. L'existence normale du zinc dans l'organisme humain. (*Ann. des Fals. et des Fraudes*, 123-124, p. 12, 1919.

*
**

Nous prions MM. GUERBET, professeur de toxicologie à l'Ecole supérieure de pharmacie, et KOHN-ABREST, directeur du laboratoire de toxicologie à la Préfecture de police, d'agréer l'expression de notre gratitude pour avoir bien voulu nous suggérer l'idée de ce travail en nous aidant de toute leur parfaite expérience.

Nous nous souviendrons aussi avec émotion de l'accueil si cordial que nous avons reçu au laboratoire de M. KOHN-ABREST, où rien ne nous a été épargné pour nous permettre d'entreprendre et de poursuivre nos recherches jusqu'en leurs moindres détails.

Nous y avons appris à notre tour à sentir toute la force de l'œuvre et des traditions laissées par J. Ogier, l'illustre toxicologue dont le souvenir est toujours vivant dans la maison qu'il a créée.

Nous en exprimons ici à son successeur, ainsi qu'à tous les collaborateurs du laboratoire de toxicologie, nos sentiments de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

Dissémination du zinc dans la nature.

HISTORIQUE. — Le zinc, dont l'emploi a pris aujourd'hui un très grand développement, n'était pas connu des anciens. Ils ont cependant employé les minerais de zinc (*cadmie* et *calamine*) avec lesquels ils préparaient l'airain. Le *pompholyx* ou *lana philosophica* et *spodium*, dont parlent *Dioscoride*, *Pline*, *Galien*, etc., ne sont que l'oxyde de zinc obtenu par chauffage de la *calamine*, minerai de zinc.

En Europe, il n'était connu que depuis le douzième siècle, époque à laquelle il fut importé de la Chine et des Indes, sous le nom d'*étain des Indes*.

C'est vers le milieu du seizième siècle que *Paracelse*, le premier, fait mention de ce métal, sous le nom qu'il porte encore aujourd'hui. « On trouve, dit-il, en Corinthe, le zinc, qui est un singulier métal, plus étrange que les autres métaux. » (1)

Les principaux minerais de zinc sont : la *calamine* (silicate de zinc), le *smithsonite* (carbonate de zinc), la *zincite* (oxyde de zinc), la *blende* (sulfure de zinc).

On rencontre encore de l'*aluminate*, du *phosphate*, de l'*arséniate* et du *sulfate* de zinc.

A l'état *natif*, ce métal est fort rare; on a cependant

(1) F. HOEFER. Histoire de la chimie, t. II, p. 14, 1866, Paris.
— Œuvres de Paracelse, édit. Huser, t. VI, p. 288.

signalé sa présence en Australie, dans du basalte provenant de Brunswick, près de Melbourne. (1)

I. PRESENCE DU ZINC DANS LE REGNE MINÉRAL

C'est un élément assez répandu dans les roches. Les minerais de zinc sont surtout abondants dans la *Haute-Silésie* et la *Belgique* (les mines célèbres de la *Vieille-Montagne*). Nous citerons encore celles de la *Suède* (mines d'Ammeberg), du *Pays de Galles*, de *Cornouailles*, de *l'île de Man*, du *Piémont*, de la *Lombardie*, de la *Sardaigne*, de la province de *Murcie* (Espagne), de la *Grèce*, de l'*Algérie*, du *Colorado* (Etats-Unis) et surtout de *Brocken-Hill* (Australie). En France, on trouve d'importants filons en *Provence* (les Bormettes, département du Var), et dans les *Cévennes*.

Dans son remarquable travail, DIEULAFAIT (2) a constaté que le zinc existe dans toutes les roches de formation primordiale. Il a examiné environ 740 échantillons de roches provenant de l'Europe occidentale, de Toscane, de Corse et du Nord de l'Algérie. Dans tous ces échantillons, il a constaté le zinc en partant de 50 à 100 grammes de roche. Examinant 155 échantillons de schistes lustrés, d'âge paléozoïque, il a confirmé sa présence dans les terrains sédimentaires inférieurs et particulièrement dans les roches dolomitiques. (3)

Le même auteur a démontré, en 1880, puis en 1885, son existence dans les eaux de la mer par l'étude des dépôts marins (la Méditerranée contiendrait au moins 0 gr. 002 de zinc par mètre cube). Il l'a ensuite trouvé dans les boues des estuaires.

(1) PHIPSON, C. R. 55, 218, 1862.

(2) DIEULAFAIT. Le zinc, son existence à l'état de diffusion complète dans toutes les roches de la formation primordiale et dans les eaux des mers de tous les âges. C. R., t. 90, p. 1573, 1880.

(3) DIEULAFAIT. — Existence du zinc à l'état de diffusion complète dans les terrains dolomitiques. C. R., t. 96, p. 70, 1883.

Enfin, l'existence du zinc a été confirmée par M. GORGEU (1) dans les hausmanites de Ihnenau, en Thuringie.

II. PRESENCE DU ZINC DANS LE MONDE ORGANIQUE.

a) Le zinc chez les végétaux.

Sur des sols très riches en zinc (Haute-Silésie, Vieille-Montagne, etc.), on trouve des plantes dites « *calaminaires* », chez lesquelles la quantité de zinc est assez élevée. Parmi ces plantes, on cite les espèces suivantes : *viola lutea* var *calaminaria*, *thlaspi alpestre*, *armeria maritima*, *alsine verna*, etc.

La présence du zinc chez les calaminaires a été mentionnée en 1854, par BRAUN (2). Les plantes ont été recueillies dans la région de la Vieille-Montagne et la constatation du zinc a été purement qualitative. Plus tard, RISSE, en 1865, a examiné des plantes recueillies dans la même région de la Vieille-Montagne. Dans toutes ces plantes, il a trouvé du zinc qualitativement; sur quatre d'entre elles, il a fait des dosages. KRAUCH (1883), IENSCH (1894) et LABAND (1901) ont constaté et dosé le zinc dans les plantes croissant sur les divers sols zincifères.

Chez les plantes croissant dans des milieux exempts de zinc, ce métal avait été caractérisé par FORSCHAMMER (1865) (3), à l'état de trace dans le *fucus vesiculosus* et en quantité considérable dans le *zoostera maritima* (1/3.000 des cendres).

En 1877, G. LECHARTIER et F. BELLAMY (4) ont fait une

(1) A. GORGEU. — Sur les hausmanites de Suède. *B. Sc. Ch.* (3), 29, 1109, 1903.

(2) BRAUN. — Über das Vorkommen von zinc in Pflanzereich. Poggendorfs, *Annalen*, t. 92, p. 175, 1854.

(3) FORSCHAMMER. — *Philosophical Transactions*, 155, 203, 1865.

(4) G. LECHARTIER et F. BELLAMY. — Sur la présence du zinc dans les corps des animaux et dans les végétaux. *C. R.*, t. 84, 687, 1877.

série d'examens avec diverses parties de plantes. Ils ont opéré presque toujours sur 500 à 1.000 grammes de graines de feuille, de tiges ou de racines sèches. Ils ont trouvé du zinc dans les *grains de blé, de maïs américain, d'orge, de vesce d'hiver* et de *haricots blancs de Naples*. Dans les betteraves, les tiges de maïs, le trèfle vert et sa graine, ils n'ont pas caractérisé le zinc avec certitude.

E. DEMARÇAY (1) examinant au spectroscopie les cendres des plantes a signalé la présence de faibles traces du métal dans les cendres de : *bois du pin d'épicea, de vigne, de chêne, de charme* et de *peuplier*.

Après les récents et remarquables travaux de M. JAVILLIER (2), la question du zinc chez les plantes paraît être élucidée.

Cet auteur a examiné et dosé le zinc dans les plantes provenant de terrains différents par leur origine géologique et leur composition chimique. A l'exception des plantes dites *calaminaires* et des plantes recueillies sur des sols très zincifères, il a constaté que toutes les autres renferment des quantités non négligeables de zinc, notamment dans les *racines, tiges, feuilles, fleurs, graines des phanérogames*; le *chapeau des champignons* et le thalle des algues. Mais il l'a surtout constaté dans certains sujets de la famille des conifères.

b) *Le zinc chez les animaux et les hommes.*

Le zinc, dit « normal » ou « habituel » qui se trouve dans les viscères des animaux et des hommes était presque toujours considéré par les auteurs comme un élément anormal et accidentel. Cette question si importante au point de vue biologique et toxicologique a préoccupé les chimistes et biologistes qui ont voulu l'étudier. Et dernièrement ont paru des travaux qui traitent non seulement la question du zinc « normal » chez les animaux et les hommes, mais expliquent son rôle chez les être vivants.

Les récents travaux de GHIGLIOTTO sur l'existence nor-

(1) E. DEMARÇAY, C. R., t. 130, p. 91, 1900.

(2) M. JAVILLIER. — Le zinc chez les plantes, *Ann. Inst. Pasteur*, t. XXII, p. 720, 1918.

male du zinc dans l'organisme humain et de C. DELEZENNE sur le zinc chez les animaux et notamment son rôle dans le venin des serpents, ont fourni des données précieuses.

Dès 1874, F. RAOULT et BRETON (1), à propos d'une expertise judiciaire, firent une série d'expériences sur la présence du zinc dans le foie humain. Ces auteurs prirent toutes les précautions pour n'introduire aucun sel de zinc au cours des recherches. La quantité de métal ainsi trouvée variait entre 10 et 76 milligrammes par kilo de foie frais pesé humide.

De plus grandes quantités furent trouvées dans le foie d'un vieillard (76 milligrammes) et dans celui d'une jeune femme (34 milligrammes). D'autre part, examinant en même temps les intestins d'un homme vigoureux noyé par accident, ils ne trouvèrent pas trace de zinc.

En 1876, G. LECHARTIER et F. BELLAMY (2), après avoir pris aussi toutes les précautions pour ne pas introduire de zinc dans les matières à analyser, l'ont cependant constaté dans les *foies humains*, le *tissu musculaire d'un bœuf*, le *foie de veau* et les *œufs de poule*. La destruction des matières organiques avait été obtenue par la carbonisation; les quantités de zinc ainsi trouvées sont les suivantes:

Homme mort de fièvre typhoïde, 35 ans. — Foie, 1.870 gr., 0,02 gr. d'oxyde de zinc.

Homme mort de tuberculose. — Foie, résultat analogue.

Bœuf. — Tissu musculaire, 913 gr., 0,03 gr. d'oxyde de zinc.

Veau (foie). — Résultat analogue.

Œufs de poules. — 18 œufs débarrassés de leur coque et pesant 1.152 gr., 0,02 gr. d'oxyde de zinc.

Voici leurs conclusions:

« Dans le foie de l'homme et, par suite, dans le reste de son organisme, il existe du zinc.

(1) RAOULT et BRETON. — Sur la présence ordinaire du cuivre et du zinc dans le corps de l'homme. C. R., t. 85, p. 40, 1874.

(2) G. LECHARTIER et F. BELLAMY. — Loc. cit.

« Ce fait n'est pas accidentel, attendu que le même métal se retrouve dans le foie de veau, dans la chair du bœuf, dans les œufs de poule et dans les grains de blé, d'orge, de maïs, de haricots et de vesce d'hiver. »

« Quoi qu'il en soit, les faits précédents ont déjà une grande importance, même au point de vue des recherches toxicologiques, et il ne suffirait plus de reconnaître la présence de très petites quantités de zinc, soit dans le foie d'un homme, soit dans les matières contenues dans son estomac ou dans ses intestins pour conclure à un empoisonnement. »

BRADLEY (1) a constaté en 1904 le zinc dans les cendres des invertébrés. La quantité assez élevée qu'il a trouvée dans les cendres de *l'hepatopancréas* d'un grand mollusque gastéropode, le *Sycotypus canaliculatus* et dans *Fulgur carica* l'a déterminé à le reconnaître comme un élément normal dans ces espèces.

En 1916, E. KOHN-ABRÈST (2), au cours d'une expertise (empoisonnement par acide cyanhydrique), a trouvé une quantité de 0,012 gr. de zinc pour la totalité des organes.

Les recherches qu'a faites CHARLES GHIGLIOTTO (3) depuis la fin de 1910 jusqu'à 1918 démontrent à son avis que le zinc est un élément normal de l'organisme humain.

Les viscères humains qu'il a examinés sont au nombre d'environ 62. Dans 22 cas, examinant des viscères provenant d'individus morts par suite d'accidents, il a trouvé du zinc en quantité variant de 7 à 17 milligrammes d'oxyde de zinc dans 600 grammes de viscères.

Dans les 40 autres cas, et les viscères envoyés par le

(1) A. C. BRADLEY. — The occurrence of zinc in certain Invertebrates. Science N. s. t. XIX, p. 196, 1904. Das vorkommen von zink in einigen Evertibraten. Bioch. Cent., t. II, p. 430, 1904.

(2) E. KOHN-ABRÈST. — Les Rapports du Laboratoire de Toxicologie, Préfecture de Police, Paris 1916.

(3) Charles GHIGLIOTTO (directeur du Laboratoire de Toxicologie à Santiago). — L'existence normale du zinc dans l'organisme humain. *Annales des Falsifications et des Fraudes*, n° 123-124, p. 12, 1919. — Sobre la existencia normal del zinc en el organismo humano. Santiago 1919.

tribunal au cours de plusieurs années, il a constaté la présence de la même quantité de zinc.

Pour démontrer que le zinc trouvé dans les viscères des adultes n'était pas ingéré avec les aliments, il a analysé les viscères d'un *foetus humain* de 7 mois, dans lequel il a trouvé du zinc en quantité un peu plus élevée que chez les adultes. En même temps, il a constaté sa présence dans un échantillon de *viande d'un foetus bovin*, dans la *viande de poisson* et dans un *litre et demi de lait de vache* pris directement à la mamelle dans un flacon de verre.

Pour être certain que le zinc ainsi trouvé n'avait pas été introduit au cours des expériences, l'auteur a vérifié à plusieurs reprises que rien, ni dans les appareils, ni dans les réactifs, n'avait pu introduire des impuretés zinciques.

Les conclusions de M. GHIGLIOTTO sont les suivantes :

« La présence du zinc dans les viscères d'un foetus humain et d'un foetus bovin indique, suivant toutes les probabilités, que le zinc est un élément *normal*, non seulement de l'organisme humain, mais de l'organisme animal en général. »

En 1919, BIRCKNER (1) a dosé le zinc dans les œufs de poule, le lait de vache et de femme. Les œufs en contiennent environ 1 milligramme, dont la presque totalité se trouve dans le jaune. Le lait renferme une moyenne de 4 milligr. 2 de zinc par kilogramme. Le lait de femme renferme notablement plus de zinc que le lait de vache. L'auteur suppose que cet élément exerce une fonction importante dans la nutrition.

M. C. DELEZENNE (2) a démontré que le zinc se rencontre d'une façon constante, non pas seulement à l'état de traces, mais en quantité assez élevée dans les organes de tous les animaux.

(1) BIRCKNEER. — Journ. Biol. chem., XXXVIII, p. 191, 1919, d'après *Journal de Pharm. et de Chimie*, t. XXI, p. 39, 1920.

(2) DELEZENNE. — Le zinc constituant cellulaire de l'organisme animal. Sa présence et son rôle dans le venin des serpents. *Ann. de l'Inst. Pasteur*, t. XXXIII, février 1919.

Il a constaté du zinc dans le *sang des mammifères*, à la dose de 15 à 25 milligrammes par litre.

Parmi les divers échantillons de sang qu'il a examinés, celui du lapin contient la plus grande quantité de zinc : environ 26 milligrammes pour 1.000.

La quantité la plus faible de 15 milligrammes appartient au sang des chevaux.

Dans le sang des oiseaux on en trouve à peu près la même quantité.

Chez les hommes, par 1 kilogramme de sang, il a constaté environ 20 milligrammes de zinc.

M. Delezenne a établi que le métal trouvé est localisé dans les éléments figurés et surtout dans les leucocytes. En le dosant dans les organes des animaux, M. DELEZENNE a montré que les plus riches (centres nerveux et thymus) en renferment jusqu'à 100 milligrammes pour 1.000. Les moins riches (rate, corps thyroïde, muscles) en contiennent encore 200 milligrammes pour 1.000.

Enfin, M. DELEZENNE a trouvé 2 milligrammes de zinc par litre pour le lait de vache.

Dernièrement parut le travail de E. ROST et A. WEITZEL (1). Après examen des réactifs et des vases qui les contenaient les auteurs ont dosé le zinc dans les divers aliments, dans les sécrétions et excréctions, et dans quelques organes humains. D'après ces auteurs, le foie contient jusqu'à 145,5, les muscles 51,5 et le cerveau jusqu'à 12,5 milligrammes de zinc par kilogramme d'organe.

Dans les matières fécales, ils en ont trouvé de 2,7 à 18,9 et même 39,3 milligrammes (par jour).

L'urine n'en contiendrait que des traces.

Les auteurs estiment qu'une partie du zinc ingéré avec les aliments est retenue par l'organisme.

Voici entre autres l'opinion d'OGIER (2) : « Le zinc est assez répandu dans la nature pour que l'on ne doive pas s'étonner d'en retrouver, de temps à autre, des traces

(1) E. ROST et A. WEITZEL. — Zur Kenntniss des Vorkommens von Zinc (und Kupfer) in den Ausscheidungen und Organen des Menschen und in unsern Lebensmittln. Arb. aus dem Reichsgesundheitsamte, t. 51, p. 494, 1919.

(2) OGIER. — *Traité de chimie toxicologique*, p. 351, Paris 1899.

dans divers organes du corps humain, même en dehors de toute introduction accidentelle par des aliments conservés dans des vases de zinc.

« Mais il ne s'ensuit pas que le zinc doive être considéré comme un élément normal de l'organisme, ni qu'on le rencontre aussi couramment que le fer, par exemple.

« On trouve donc du zinc dans les organes souvent, mais non pas toujours, de même que l'on y trouve parfois du cuivre. »

Tels sont, sur le zinc « physiologique », les travaux importants et modernes qu'il nous a paru utile de retracer.

Nous allons établir que, contrairement à l'opinion de beaucoup parmi les toxicologues du dix-neuvième siècle, le zinc est un élément constant si non normal de l'organisme.

DEUXIÈME PARTIE

Méthode analytique : recherche et dosage du zinc dans l'organisme humain.

I. — DESTRUCTION DES MATIÈRES ORGANIQUES.

A. HISTORIQUE. — La recherche des substances métalliques dans un milieu organique doit être précédée de la destruction de cette matière organique.

Trois procédés peuvent être utilisés pour réaliser cette opération : l'*incinération*, la *destruction chimique* et la *combustion dans la bombe de Berthelot*.

La calcination ou incinération des matières organiques dans un moufle est le procédé le plus pratique et le plus simple. Mais il est aussi le plus précaire, car un certain nombre de métaux, et parmi lesquels des métaux toxiques, tels que le mercure, l'arsenic et l'antimoine, sont partiellement ou totalement perdus par volatilisation. Quant au zinc, qui nous intéresse, la perte par volatilisation ne se produit qu'au rouge vif. Ce procédé n'est cependant que peu employé en toxicologie; car, abstraction faite des pertes par volatilisation, la calcination présente des difficultés assez sérieuses lorsqu'on agit sur de grandes quantités de matières.

Parmi ces procédés de calcination, celui de GENEUIL (1) (1904) avec la magnésie est d'une application pratique.

(1) GENEUIL. — Application de la magnésie calcinée légère à l'incinération des matières organiques. Bordeaux, 1904.

La destruction des matières organiques dans la bombe de Berthelot est une méthode idéale, éloignant toute cause d'introduction accidentelle de produits étrangers et de perte des éléments cherchés.

Mais la combustion complète, sous une pression d'oxygène de 20 atmosphères, ne s'obtient qu'avec un poids minime de substance, 4 ou 5 grammes au maximum. De plus, cette méthode impose un gros travail et augmente les difficultés de son emploi dans des séries d'expériences.

B. — Méthodes employées dans ce travail.

Parmi les méthodes chimiques pour la destruction des matières organiques, deux d'entre elles ont été surtout choisies puis suivies au cours de ce travail. Ce sont les méthodes J. OGIER (chlorate de potasse et gaz chlorhydrique) et de DENIGÈS (acide nitrique et sulfurique). Toutefois, nous avons supprimé, dans la méthode de Denigès, l'emploi du permanganate que ce savant conseille pour obtenir une destruction plus rapide.

Ces méthodes générales de la toxicologie chimique, appliquées au zinc, nous ont donné d'excellents résultats.

Nous croyons devoir rappeler ici les modes d'opérations :

1° *Procédé suivant Denigès.* — Deux cents grammes de substance, en fragments grossiers, sont introduits dans une capsule de porcelaine de deux litres avec 160 centimètres cubes d'acide azotique à 40° B environ ($D=1.39$ à 1.40) (1); on chauffe au brûleur Bunsen, la capsule étant posée sur un disque de tôle de 2 à 3 millimètres d'épaisseur, de 11 à 12 centimètres de diamètre et perforé au centre d'un orifice de 4 à 5 centimètres de diamètre.

Après un temps qui varie d'un quart d'heure à une

(1) Nous supprimons l'emploi des 2 centimètres cubes d'une solution de permanganate de potasse à 1 p. 100 conseillée par M. Denigès.

deux heures, suivant l'état de division de la masse et la nature des organes (plus rapidement pour les muscles, moins pour les organes viscéreux, tels que les reins, le foie), la désagrégation est complète et la mousse du début fait place à une ébullition tranquille.

Si la mousse, particulièrement abondante avec les organes parenchymateux (foie, reins) à cause de l'urée ou des produits ammoniacaux qu'ils peuvent contenir et surtout avec les poils et les cheveux riches en carbonate de chaux, menaçait de déborder du récipient, on la briserait avec un agitateur ou bien on ralentirait, on enlèverait même le feu, ce qui est souvent nécessaire pour les organes épithéliaux, notamment les cheveux et les poils. Dans ce dernier cas, évidemment, la durée de la désagrégation dépasse un peu les limites assignées plus haut.

Cette partie de l'opération étant terminée, et tout vestige de la pièce traitée ayant disparu, ajouter 160 centimètres cubes d'eau distillée et ramener le mélange à une douce ébullition qu'on maintiendra pendant une dizaine de minutes. Enlever alors le feu et faire flotter la capsule sur de l'eau froide contenue dans une grande terrine.

Quand les graisses seront solidifiées, décanter le liquide dans une capsule de deux litres, au moyen d'un entonnoir muni d'un tampon de laine de verre.

Réunir le résidu graisseux dans une capsule avec 80 centimètres cubes d'eau bouillante, agiter jusqu'à fusion et division complète de la graisse dans le liquide.

Faire refroidir comme précédemment, puis décanter sur la même laine de verre qui a déjà servi. Laver à deux reprises à l'eau froide, chaque fois avec 40 centimètres cubes. Tous les liquides de décantation et de lavage étant remis dans la même capsule, on ajoute 8 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, on couvre avec un entonnoir à col coupé près de l'évasement, puis on porte à une douce ébullition, jusqu'à concentration à 200 centimètres cubes.

Pour la destruction définitive, on ajoute 32 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, et couvrant de l'entonnoir, on fait doucement bouillir, en ralentissant le feu quand l'effervescence devient trop grande. A un moment donné,

les vapeurs nitreuses cessent, la masse noircit, puis se boursoufle, pendant que les fumées blanches commencent à se montrer. On enlève alors aussitôt le feu, on soulève avec une forte pince à ressort, puis on fait couler en un mince filet, sur les parois de la capsule, 20 centimètres cubes d'acide azotique; un torrent de vapeurs nitreuses se dégage. On attend que l'effervescence ait cessé, puis on chauffe de nouveau jusqu'à boursoufflement et émission de fumées blanches. On ajoute encore, dans les mêmes conditions que précédemment, 20 centimètres cubes d'acide azotique. On réitère une dernière fois cette partie d'opération, mais seulement avec 10 centimètres cubes d'acide azotique. Cela fait, on couvre de l'entonnoir, puis on chauffe le mélange jusqu'à ce que la masse brune, ayant cessé d'émettre des gaz et de se boursoufler, diminue de volume et soit bien liquide.

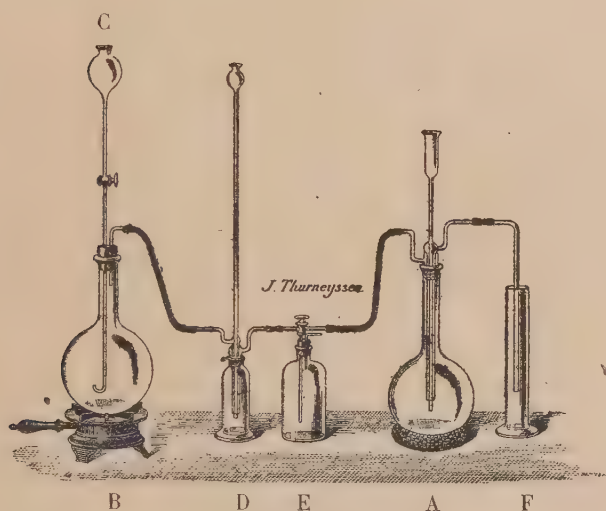
A ce moment, à l'aide d'une boule à décantation, munie d'un robinet et d'un tube courbé (1), on fait tomber goutte à goutte de l'acide azotique dans le liquide brun ou noir de la capsule maintenue au voisinage de l'ébullition. La vitesse des affusions sera, au début de XL à LX gouttes par minute, puis moitié moins rapide, quand la teinte du liquide se sera fortement affaiblie. On continuera ainsi l'attaque du contenu de la capsule jusqu'à ce qu'il soit complètement décoloré; le volume de résidu sera généralement alors de 24 à 30 centimètres cubes.

Après refroidissement, il sera additionné de 120 à 140 centimètres cubes d'eau, porté à l'ébullition. Refroidir et amener à un volume de 200 centimètres cubes.

Procédé de J. Ogier. — « Les viscères sont broyés, puis délayés dans l'eau de manière à former une bouillie un peu fluide. Ils sont introduits dans un grand ballon A de 3 à 4 litres, dans les expériences habituelles où l'on opère sur un échantillon moyen de 1.000 à 1.500 grammes, de 1 litre à 1 litre et demi dans les expériences faites sur chaque viscère isolément. On ajoute au mélange un excès de chlorate de potasse pur : la proportion de chlorate

(1) DENIGÈS emploie un entonnoir de Joulié à longue tige capillaire et un flacon siphon.

nécessaire, par rapport au poids de viscères, est assez difficile à fixer avec précision, parce que les doses d'eau contenues dans ces viscères varient énormément selon leur état de dessiccation, c'est-à-dire selon les temps écoulés depuis la mort; cependant, d'une manière générale, on peut dire qu'il suffit d'employer une quantité de chlo-



rate égale à environ le dixième du poids des viscères; on forcera un peu la dose si ceux-ci paraissent avoir perdu beaucoup d'eau; ce qui arrive, par exemple, dans les cas d'exhumation tardive.

« Sur le col du ballon B on s'ajuste un rodage à l'émeri, portant un tube de sûreté, un tube plongeant qui amène le gaz chlorhydrique au sein de la masse pâteuse, et enfin un tube abducteur.

« Pour produire le gaz chlorhydrique, nous employons un ballon B de 4 litres environ, à moitié rempli d'acide chlorhydrique liquide pur, dans lequel on verse goutte à

goutte de l'acide sulfurique pur, par l'intermédiaire d'une grande capsule à robinet C; l'extrémité du tube par où s'écoule l'acide sulfurique porte une effilure recourbée, la pointe en haut (pour éviter l'ascension des bulles de gaz dans le tube et dans la boule à robinet). Le ballon est légèrement chauffé. Avec cette disposition, on obtient un dégagement de gaz chlorhydrique aussi rapide qu'on le désire, et on le modère, s'il y a lieu, soit en baissant le feu, soit en diminuant l'arrivée de l'acide sulfurique.

« Le gaz chlorhydrique produit traverse un flacon laqueur D, contenant un peu d'acide chlorhydrique liquide; ce flacon n'a d'autre utilité que de montrer la vitesse du courant gazeux; le gaz traverse ensuite un robinet à trois voies E, dont une branche plonge dans un flacon rempli d'eau; cette disposition, très utile, a pour but de permettre l'interruption immédiate du courant gazeux, à un moment déterminé, interruption qu'on obtient en tournant le robinet à trois voies, de manière à condenser le gaz dans l'eau.

« Au delà de ce flacon à eau, le gaz chlorhydrique est conduit dans le ballon contenant les matières à détruire. Le tube abducteur de ce ballon communique avec une longue éprouvette pleine d'eau F, destinée à condenser les traces de chlorures volatils qui pourraient être entraînées, si l'attaque du chlorate prenait une allure trop vive.

« Le fonctionnement de cet appareil est aisé à comprendre : lorsque la concentration de l'acide formé par la dissolution du gaz dans le ballon A est suffisante, le chlorate commence à se décomposer; les gaz chlorés qui résultent de cette décomposition se forment au sein de la masse à détruire, et sont, par conséquent, beaucoup mieux utilisés que dans le procédé habituel. Et, en effet, si l'opération est tout à fait bien conduite — ce qui demande un peu d'habitude — il ne se perd pas de chlore et l'atmosphère du ballon reste incolore. En tout cas, le dégagement d'acide chlorhydrique gazeux doit être arrêté dès que des vapeurs jaunes apparaissent dans le ballon; l'attaque continue alors d'elle-même, et il se dégage de l'acide carbonique.

« La température du ballon s'élève beaucoup; il convient d'agiter constamment depuis le moment où commence l'attaque du chlorate aux environs de l'extrémité du tube plongeant, qui amène le gaz, jusqu'au moment où la destruction prend une allure régulière. Si le dégagement d'acide carbonique s'arrête avant que la destruction soit complète, on fait passer de nouveau le courant d'acide chlorhydrique gazeux, de manière à rétablir la concentration nécessaire pour l'attaque du chlorate.

« Si l'on a condensé trop de gaz chlorhydrique, le chlore et les gaz chlorés se produisent en trop grande abondance, se dissolvent dans l'eau de l'éprouvette ou s'échappent en partie au dehors. Il est, dans ce cas, facile de modérer la réaction, soit en refroidissant le ballon à l'extérieur avec un courant d'eau, soit même en diminuant la concentration du liquide par l'introduction d'une certaine quantité d'eau distillée froide que l'on verse par le tube de sûreté.

« L'opération peut être terminée en moins d'une demi-heure.

« Le mélange obtenu de cette manière est jeté sur un filtre en papier; il reste sur le filtre une masse blanche composée surtout de matières grasses incomplètement détruites; on lave cette masse avec l'eau qui contenait l'éprouvette F.

« La solution obtenue est jaune citron, quelquefois à peine jaunâtre. On élimine, à l'aide de l'acide sulfureux gazeux, le petit excès de chlore qu'elle contient. Le liquide jaune se décolore partiellement; on le chauffe ensuite à l'ébullition pendant quelque temps, de manière à chasser tout l'acide sulfureux en excès. Si le volume du liquide est trop grand, on le concentre par ébullition rapide (dans un ballon). »

Telles sont les deux méthodes de destruction des matières organiques qui ont été presque toujours employées au cours de ces recherches.

La calcination n'a été utilisée que quelques fois, à cause des difficultés que l'on rencontre lorsqu'il s'agit de calciner un poids important de matière organique.

Ce procédé a été employé pour les recherches sur l'urine et le lait.

Cependant, la méthode de DENIGÈS a été surtout suivie dans les essais comportant un poids de matières ne dépassant pas 200 grammes.

Pour les quantités supérieures, la méthode d'OGIER a été choisie. Cette méthode, commode et rapide, nous a donné des résultats à peu près identiques à ceux obtenus avec la méthode de DENIGÈS.

Il n'est pas inutile de noter qu'après la destruction des matières par la méthode de J. OGIER, il reste souvent quelques fragments de matières qui n'ont pas été complètement détruits. Dans ce cas, après filtration, il suffit d'écraser les morceaux non détruits avec un pilon, puis ajouter un peu d'acide chlorhydrique, verser le mélange dans un ballon et chauffer doucement au bain-marie, en ajoutant peu à peu du chlorate de potasse. On filtre et lave le résidu avec de l'eau distillée, puis le liquide et les eaux de lavage sont réunies. De cette façon, presque tous les métaux toxiques, sauf le plomb, se trouvent dans la liqueur filtrée.

Cependant, le résidu qui reste sur le filtre retient une petite quantité de substances métalliques. Cette perte est presque négligeable pour le zinc, au point de vue toxicologique. Le tableau ci-dessous permet de comparer les

ESPÈCES	MATIÈRES analysées	QUANTITÉ DES MATIÈRES ANALYSÉES		Zn. trouvé		Zn. p. 1.000 g. des matières		Différence p. 1.000 g.
		Destruction par Denigès	Destruction par Ogier	Destruction par Denigès	Destruction par Ogier	Denigès	Ogier	
	Mélange des viscères	200	200	0,0059	0,0054	0,0295	0,0270	0,0025
Chien.....	—	200	200	0,0057	0,0050	0,0285	0,0250	0,0035
Lapin.....	—	100	200	0,0056	0,0106	0,0560	0,0530	0,0030
Chien.....	—	50	600	0,0021	0,0250	0,0420	0,0416	0,0004
Homme.....	—	100	300	0,0058	0,0173	0,0580	0,0576	0,0004

résultats obtenus par les deux méthodes que nous avons employées. Les écarts ne dépassent pas 0 gr. 0035 par kg de matière examinée; ils sont négligeables au point de vue toxicologique. Les deux méthodes sont donc équivalentes.

Les réactifs ont été essayés sans que nous y ayons jamais décelé la moindre trace de zinc.

II. METHODES DE DOSAGE DU ZINC.

a) *Caractères chimiques.* — Rappelons quelques-uns des caractères chimiques du zinc.

La simple constatation de la présence du zinc dans une solution ne présente pas de difficulté. Les sels de ce métal donnent en milieu acide organique un précipité blanc de sulfure de zinc, avec l'hydrogène sulfuré. En milieu neutre, les solutions des sels minéraux ne sont précipitées que très incomplètement par le même réactif, tandis que le sulfhydrate d'ammonium précipite totalement le zinc à l'état de sulfure blanc caractéristique.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc, légèrement jaunâtre, peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

Les solutions aqueuses de sels de zinc traitées par l'ammoniaque, la soude ou la potasse donnent un précipité gélatineux blanc d'hydrate de zinc très soluble dans un excès de réactif.

L'oxyde de zinc est blanc. Il devient jaune quand on le chauffe et reprend sa couleur blanche en se refroidissant.

Parmi ces caractères, les meilleurs sont le précipité blanc que donne l'hydrogène sulfuré en solution acidulée par un acide organique et le précipité blanc jaunâtre, que donne le ferrocyanure de potassium. Ces deux caractères, qui permettent une appréciation nette des petites quantités de zinc dans un volume de liquide convenable, ont été très utilement employés pour déceler et doser le zinc.

b) *Dosage du zinc.* — On peut doser le zinc par l'élec-

trolyse, les méthodes *gravimétriques* et les méthodes *volumétriques*.

Electrolyse. — La séparation du zinc ne s'obtient pas par l'*électrolyse*, dans les solutions acides. On peut cependant le séparer quantitativement s'il se trouve en solution à l'état de zincate de potassium ou de sodium, ou à l'état de cyanure double de zinc et de potassium ou de sodium. Le courant ne doit pas dépasser 0,8 ampère et 3 à 4 volts. Parmi les méthodes proposées pour le dosage du zinc par l'*électrolyse* on peut citer celle de SPITZER (1), qui utilise la décomposition du zincate, et celle de MILLOT (2), qui nécessite la formation préalable de cyanure double de zinc et de potassium.

Méthodes gravimétriques. — Les méthodes gravimétriques consistent à peser les composés du zinc obtenus sous forme de phosphate ammoniacal ($\text{P. O}^4 \text{Zn Az H}^4$), méthode proposée par H. TAMM (3), puis modifiée par G. LÖSEKANN, Th. MEYER, M. AUSTIN et H.-D. DAXIN, qui séparent le métal à l'état de pyrophosphate ($\text{Zn}^2 \text{P}^2 \text{O}_7$) oxyde (Zn O), sulfure (Zn S) et sulfate de zinc ($\text{SO}_4 \text{Zn}$).

G. BERTRAND et M. JAVILLIER (4) ont indiqué une méthode permettant de doser de très petites quantités de zinc. Cette méthode est basée sur la précipitation du zinc au moyen de lait de chaux, qui forme du zincate de chaux. De cette façon, on sépare tout le zinc d'une solution. Le zincate de calcium est traité par l'acide chlorhydrique, la solution évaporée, puis les chlorures de zinc et de calcium repris par quelques centimètres cubes d'une solution à 5 0/0 d'acétate de sodium et le zinc est précipité par hydrogène sulfuré. Le sulfure de zinc ainsi obtenu est transformé en sulfate, qui est finalement pesé.

Nous avons utilisé cette méthode dans certains cas, mais son application paraît très délicate; entre autres difficultés spéciales que nous avons rencontrées, signa-

(1) SPITZER. — Zeitschrift, Electrochem, XI, 1905, p. 401.

(2) MILLOT. — Bull. de la Soc. Chim., 37, 1882, p. 339.

(3) H. TAMM. — Bull. de la Soc. Chim., t. XVI, p. 261.

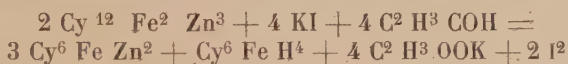
(4) G. BERTRAND et M. JAVILLIER. — Ann. chim. analyt., 13, 1908, p. 45, 47.

lons l'élimination totale de l'ammoniaque libre ou combinée par le lait le chaux. Cette méthode, d'ailleurs extrêmement intéressante, nous a donné les mêmes résultats que celle que nous avons utilisée dans nos recherches.

Méthodes volumétriques. — Parmi les méthodes volumétriques, le procédé de A. SHWARTZ repose sur la réduction du chlorure ferrique par le sulfure de zinc précipité et sur le titrage par le permanganate du sel de fer ainsi réduit.

Le procédé SCHAFFNER est basé sur la précipitation des sels de zinc par une solution titrée de sulfure de sodium. GALETTI et RENARD utilisent la précipitation des sels de zinc par le ferrocyanure de potassium. GALETTI ajoute une solution titrée de ferrocyanure à une solution de zinc débarrassée du fer par l'ammoniaque et acidulée par l'acide acétique. RENARD ajoute à la solution de zinc un excès de ferrocyanure et détermine ensuite cet excès par une solution titrée de permanganate de potassium.

Le procédé de MOHR emploie la précipitation du zinc en solution acétique par un excès de ferricyanure de potassium. Le précipité de ferricyanure de zinc ($\text{Cy}^{12} \text{Fe}^2 \text{Zn}^3$) est traité par l'iodure de potassium, qui le transforme en acide ferrocyanhydrique et iode libre :



4 atomes d'iode mis en liberté correspondent à 6 atomes de zinc. Il suffit de titrer l'iode mis en liberté par l'hypo-sulfite de sodium.

c) *Méthodes employées au cours de ce travail.* — Après de nombreux essais effectués en employant différentes méthodes, nous nous sommes ralliés à la technique volumétrique classique semblable à celle proposée par GALETTI, modifiée et perfectionnée par M. KOHN-ABREST, qu'il a consignée dans ses rapports d'expertise.

Le mode opératoire est le suivant : Les viscères, broyés et bien mélangés, sont détruits par l'une des deux méthodes précédemment décrites. La liqueur acide est len-

(1) GALETTI. — *Bull. de la Soc. Chim.*, t. II, p. 83, 1864. — RENARD. — *Bull. de la Soc. Chim.*, t. XI, p. 473, 1869.

tement saturée par un courant d'hydrogène sulfuré. On laisse reposer pendant quelques heures, puis on filtre et lave le résidu avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré; le liquide filtré est recueilli dans un vase conique. On porte ensuite à ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré et pour réduire le volume le plus possible. On ajoute alors de l'ammoniaque jusqu'à neutralisation et légère alcalinisation de la liqueur. On laisse refroidir et l'on s'assure de l'alcalinité avec un papier de tournesol; on ajoute alors de l'acide acétique concentré jusqu'à réaction acide. On filtre et l'on soumet le liquide acétique à l'action de l'hydrogène sulfuré en ajoutant pour 100 cc. de liquide filtré 10 centimètres cubes d'une solution d'acétate de soude à 10 0/0. Nous avons constaté qu'il est bon de ne pas dépasser 100 centimètres cubes.

Au bout d'une heure, la liqueur est suffisamment saturée d'hydrogène sulfuré, on bouche bien le flacon et on l'abandonne au repos pendant quarante-huit heures.

Dans la plupart des cas, le précipité est noir ou blanc-sale, par suite de la formation d'un peu de sulfure de fer, qui se précipite partiellement avec le sulfure de zinc.

Au bout de quarante-huit heures, on recueille, par filtrage, le précipité. On le lave avec de l'eau qui renferme 5 0/0 d'acide acétique et saturée d'hydrogène sulfuré.

La grande difficulté des procédés de ce genre réside dans la séparation totale du fer et du zinc. Voici comment nous y sommes parvenus, avec M. KOHN-ABREST :

Le précipité des sulfures est dissous dans environ vingt centimètres cubes d'acide chlorhydrique dilué au tiers. La solution chlorhydrique, recueillie dans une capsule de porcelaine, est portée au bain-marie; on évapore presque à sec et on reprend par un peu d'eau aiguisée d'acide chlorhydrique étendu. Après ébullition, on ajoute un léger excès de brome qui peroxyde, dans ces conditions, entièrement le fer. On précipite ce dernier par l'ammoniaque en ajoutant quelques centimètres cubes d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque à 10 0/0.

Après refroidissement, on filtre. La solution ammoniacale, qui doit être incolore, renferme le zinc, débarrassé complètement du fer. La liqueur, acidulée à nouveau par l'acide acétique, est transvasée dans un flacon laveur de

dimensions appropriées (d'environ 100 cc.). On ajoute 10 centimètres cubes d'une solution d'acétate de soude à 10 0/0 et on sature d'hydrogène sulfuré, qui doit précipiter alors le zinc à l'état de sulfure pur.

Après une heure, temps suffisant pour la saturation par l'hydrogène sulfuré, on bouche le flacon et on l'abandonne pendant quarante-huit heures. (1).

On recueille sur un filtre le sulfure de zinc, on le lave avec de l'eau renfermant 5 0/0 d'acide acétique et saturée d'hydrogène sulfuré. Enfin, on le dissout avec un peu d'acide chlorhydrique au tiers et on évapore à sec. Le résidu est redissout dans l'eau acidulée d'acide acétique.

Cette solution, dont le volume ne doit pas dépasser de 5 à 10 centimètres cubes, sert pour le dosage du zinc par la méthode volumétrique.

Ce dosage est effectué au moyen d'une solution de ferrocyanure de potassium titrée en présence d'azotate d'urane comme indicateur.

Pour effectuer cette opération, il faut d'abord préparer les solutions suivantes :

1° *Solution de ferrocyanure de potassium :*

Dissoudre 2 gr. 8171 de ferrocyanure de potassium chimiquement pur ($\text{Fe Cy}^6 \text{K}^4 3\text{H}^2\text{O}$) dans de l'eau, en quantité suffisante pour faire un litre.

Un centimètre cube de cette solution précipite 0 gr. 001 de zinc.

2° *Solution de zinc :*

1 gr. de zinc pur est traité à chaud par la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique. Lorsque la dissolution est complète, on amène approximativement le volume de la liqueur à un demi-litre et on neutralise l'acide en excès avec une solution de carbonate de potasse, jusqu'à la formation d'un léger précipité que l'on

(1) Le précipité de sulfure de zinc doit être complètement blanc. Dans le cas contraire, il faudra le redissoudre dans l'acide chlorhydrique dilué et recommencer la séparation du fer comme il est dit plus haut. Mais cette deuxième purification est très rarement nécessaire.

fait disparaître en ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique. On complète le volume à 1.000 cc., au moyen d'eau distillée.

Un centimètre cube de cette solution contient 0 gr. 001 de zinc.

3° Solution aqueuse d'azotate d'urane à 10 0/0 :

La quantité de réactif indicateur à employer est de 5 gouttes.

On vérifie le titre de la solution de ferrocyanure de potassium en le faisant agir sur des quantités connues de zinc. On constate alors qu'il est nécessaire de procéder à une correction. Car, abstraction faite de la présence du zinc, pour obtenir le virage en rouge des sels d'urane, il faut employer des doses de ferrocyanure variables suivant la dilution du réactif indicateur.

C'est ainsi que, dans une série d'essais, nous avons pris 5, 10, 15, 20, 25 et 30 centimètres cubes d'eau distillée. Dans tous ces échantillons, on a ajouté 5 gouttes de solution d'azotate d'urane et 5 gouttes d'acide acétique.

Voici quels volumes de ferrocyanure il a fallu ajouter pour obtenir le virage en rouge :

5 cc. d'eau.....	0 cc. 2 de ferrocyanure
10 cc. —	0 cc. 3 —
15 cc. —	0 cc. 4 —
20 cc. —	0 cc. 5 —
25 cc. —	0 cc. 6 —
30 cc. —	0 cc. 7 —

Dans une deuxième série d'essais, nous avons ajouté à 5, 10, 15, 20, 25 et 30 centimètres cubes d'eau cinq milligrammes de zinc.

Pour précipiter le zinc ainsi introduit et arriver jusqu'au virage nettement rouge, il a fallu :

5 cc. H ² 0+5 milligrammes de zinc...	5 cc. 3 de ferrocyanure
10 cc. H ² 0+5 —	5 cc. 4 —
15 cc. H ² 0+5 —	5 cc. 5 —
20 cc. H ² 0+5 —	5 cc. 6 —
25 cc. H ² 0+5 —	5 cc. 7 —
30 cc. H ² 0+5 —	5 cc. 8 —

La correction, qui est soustractive, est donc exprimée par :

$$f = \frac{n}{50} + 5$$

n représente le nombre de centimètres cubes de liquide obtenu, après avoir ajouté la solution soumise au titrage, le volume correspondant de ferrocyanure.

La quantité du zinc précipité par la solution de ferrocyanure de potassium sera donc, en milligrammes :

$$\text{Zn} = m - f$$

« m » étant le nombre de centimètres cubes de la solution de ferrocyanure de potassium employés.

Pour le premier cas, dans l'essai ci-dessous, Zn sera donc :

$$\text{Zn} = 5,3 - 0,3 = 5 \text{ milligrammes de zinc.}$$

Nous avons ensuite vérifié, en opérant sur des solutions de zinc plus ou moins concentrées, que le facteur f était indépendant de la teneur en zinc des solutions.

Voici, en tenant compte de ce qui précède, quel est finalement le procédé de dosage.

On ajoute dans la solution où l'on veut doser le zinc 5 gouttes de la solution d'azotate d'urane (10 0/0) et 5 gouttes d'acide acétique. Au moyen d'une burette, on verse doucement la solution de ferrocyanure de potassium. Si le liquide contient du zinc, il se forme un précipité blanc jaunâtre de ferrocyanure de zinc. Lorsque la précipitation est complète, toute addition de ferrocyanure de potassium donne avec l'azotate d'urane un précipité rouge qui marque ainsi la fin de l'opération.

La quantité de zinc sera donnée en milligrammes :

$$\text{Zn} = m - f$$

m le nombre de centimètres cubes de la solution de ferrocyanure de potassium employée,

f le facteur de correction ci-dessus défini.

On saisit facilement l'instant du virage, à condition qu'il n'y ait pas de fer. Autrement, il se formerait des précipités bleus (de ferrocyanure ferrique) qui rendraient le dosage impossible.

Il est donc essentiel de se débarrasser totalement du fer. (1)

Nous avons l'habitude, dans ce procédé de titrage volumétrique du zinc, d'arrêter l'addition de ferrocyanure dès que la teinte du liquide devient légèrement rose.

Pour être certain que le zinc trouvé après nos expériences n'avait pas été introduit accidentellement, nous avons procédé à de nombreuses vérifications.

Ainsi, l'essai suivant a été effectué sur deux échantillons provenant d'un même mélange de viscères : l'un était traité sans addition de zinc, l'autre, au contraire, en recevait avant traitement une quantité connue.

Dans le premier, le dosage de zinc, effectué sur 200 grammes, a donné :

$$\text{Zn} = 0 \text{ gr. } 0059.$$

Dans le second, à 200 grammes nous avons ajouté dix milligrammes de zinc; le dosage a donné, cette fois :

$$\text{Zn} = 0 \text{ gr. } 0158.$$

Afin de vérifier jusqu'à quel point les impuretés de l'air et diverses poussières peuvent agir comme causes accidentelles d'introduction de zinc, nous avons procédé à des séries d'expériences. Dans l'une, les opérations ont été effectuées sous une hotte en mauvais état d'où tombaient des débris de la peinture murale, à base de blanc de zinc; des doses considérables de zinc furent ainsi introduites accidentellement dans nos récipients. Nous croyons devoir signaler le fait, car il importe, dans les recherches de ce genre, de choisir pour les effectuer des locaux où les peintures sont en bon état.

D'autre part, nous avons examiné l'air du laboratoire où ont été effectuées nos analyses. On a fait passer par aspiration à la trompe à vide 2.030 litres d'air sur un tampon de verre. Ce coton fut repris par de l'acide azo-

(1) Nous avons également essayé de séparer le fer par le succinate de soudé et par le carbonate de baryum. Mais c'est encore le mode de précipitation classique par l'ammoniaque qui donne les meilleurs résultats.

tique et, après filtration et évaporation à sec, le zinc fut recherché dans le résidu.

Le résultat fut négatif.

Enfin, les recherches des impuretés zinciques dans l'eau distillée, les réactifs et les vases qui servaient soit pour la destruction des matières organiques, soit pour la précipitation ou la séparation et le dosage du zinc, ont conduit toujours à des résultats négatifs.

III. Dosage de zinc dans l'organisme humain.

Les résultats que nous rapportons proviennent de dosages effectués sur des échantillons moyens des viscères, puis sur des organes isolés, sur du lait, de l'urine, des os et sur un fœtus humain.

Enfin, nous avons dosé le zinc existant chez quelques animaux.

Pour les viscères humains, nous avons noté, toutes les fois qu'il nous a été possible de nous renseigner :

- 1° Le genre de mort (naturelle, violente, suspecte);
- 2° L'état des organes et le degré de putréfaction;
- 3° Enfin, s'il y avait lieu, la durée de l'inhumation.

Ces viscères ont été apportés au laboratoire de toxicologie de la Préfecture de police dans des bocaux de verre bouchés au liège. Tous ces viscères ont été pesés humides et broyés au moyen d'un hachoir, puis détruits, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, suivant les techniques de J. OGIER ou de A. DENIGÈS, et le zinc dosé par la méthode volumétrique.

LE ZINC CHEZ L'HOMME.

I. Dans les viscères humains.

Quantité de zinc trouvé
rapportée

à 1.000 gr. au poids total
en gr. en gr.

1. Enfant de trois mois. Viscères frais.

Poids des organes :

Cerveau, vertèbres, moelle.	520
Poumons et cœur.	100
Estomac et intestins.	250
Foie, muscles.	200
Reins, vessie.	60

Poids total. 1.130

Poids de l'échantillon moyen ana-
lysé. 282

Zinc trouvé. 0 gr. 0025

0 0088

0 0099

Destruction des matières organiques par
le procédé Ogier.

2. Deux enfants : l'un de 23 jours et l'autre de 3 mois. Viscères frais.

Poids des organes :

Poumons et cœurs.	250
Estomacs, intestins et foies.	680
Encéphales.	930
Reins, rates et vessies.	120

Poids total. 1.980

Poids de l'échantillon moyen ana-
lysé. 495

Zinc trouvé. 0 gr. 0068

0 0137

Destruction des matières organiques par
le procédé Ogier.

3. Jeune femme. Viscères frais.

Poids des organes :

Cerveau.	950
Poumons.	1.300
Cœur et sang.	500
Intestins.	1.330
Estomac.	200
Foie, rate et reins.	850

Poids total. 5.130

Quantité de zinc trouvé
rapportée

à 1.000 gr. en gr.	au poids total en gr.
-----------------------	--------------------------

Poids de l'échantillon moyen ana-
lysé. 1.182
Zinc trouvé. 0 gr. 0177
Destruction des matières organiques par
le procédé Ogier.

0,0145	0 0768
--------	--------

4. Jeune homme de dix-huit ans. Viscères
frais.

Poids des organes :

Cerveau.	750
Poumons.	1.050
Cœur et sang.	350
Intestins.	1.200
Estomac.	175
Foie, rate et reins.	1.800

Poids total.	5.325
Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.	1.331

Zinc trouvé. 0 gr. 0205
Destruction des matières organiques par
le procédé Ogier.

0 0154	0 0820
--------	--------

5. Les mêmes viscères.

Poids total.	5.325
Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.	100
Zinc trouvé.	0 gr. 0016
Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.	

0 0160	0 0852
--------	--------

6. Femme de vingt-quatre ans. Viscères frais.

Empoisonnement par la cocaïne.

Poids des organes :

Cerveau.	1.100
Poumons.	850
Cœur.	200
Intestins, estomac et trachée.	1.800
Foie, rate et reins.	1.400

Poids total.	5.350
Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.	670

Zinc trouvé. 0 gr. 0138
Destruction des matières organiques par
le procédé Ogier.

0 0205	0 1101
--------	--------

		Quantité de zinc trouvé rapportée	
		a 1.000 gr. en gr.	au poids total en gr.
7. Homme âge moyen. Viscères frais.			
Poids des organes :			
Cerveau.	920		
Poumons.	1.200		
Cœur et sang.	350		
Intestins.	1.600		
Estomac et larynx.	530		
Foie, rate et reins.	1.750		
Poids total.	6.350		
Poids de l'échantillon moyen ana-			
lysé.	793		
Zinc trouvé.	0 gr. 0182	0 0229	0 1454
Destruction des matières organiques par le procédé Ogier.			
8. Femme de vingt-trois ans. Viscères frais.			
Poids des organes :			
Cerveau.	1.200		
Poumons.	920		
Cœur et sang.	300		
Intestins.	1.550		
Estomac.	250		
Reins, langue et larynx.	900		
Poids total.	5.120		
Poids de l'échantillon moyen ana-			
lysé.	640		
Zinc trouvé.	0 gr. 0148	0 0231	0 1182
Destruction des matières organiques par le procédé Ogier.			
9. Femme âgée. Viscères putréfiés.			
Poids des organes :			
Substance cérébrale.	270		
Poumons et cœur.	1.000		
Estomac et intestins.	1.950		
Foie, rate et reins.	1.100		
Poids total.	4.320		
Poids de l'échantillon moyen ana-			
lysé.	540		
Zinc trouvé.	0 gr. 0128	0 0237	0 1023
Destruction des matières organiques par le procédé Ogier.			

Quantité de zinc trouvée
rapportée

a 1.000 gr. au poids total
en gr. en gr.

10. Femme de quarante ans. Viscères fortement putréfiés; exhumation.

Poids des organes :

Cerveau.	600
Cœur et sang.	200
Estomac et pylore.	330
Intestins.	1.650
Foie, rate et reins.	750
Poids total.	3.530
Poids de l'échantillon moyen analysé.	882

Zinc trouvé. 0 gr. 0230 0 0260 0 0920

Destruction des matières organiques par le procédé Ogier.

11. Femme âge moyen. Viscères frais.

Poids des organes :

Cerveau.	1.090
Cervelet.	160
Poumons.	530
Intestins.	220
Cœur.	270
Foie, rate et reins.	3.030

Poids total. 5.300
Poids de l'échantillon moyen analysé. 530

Zinc trouvé. 0 gr. 0141 0 0266 0 1409

Destruction des matières organiques par le procédé Ogier.

12. Femme âge moyen. Viscères frais.

Poids des organes :

Poumons.	1.030
Cœur et sang.	250
Intestins.	1.230
Foie, rate et reins.	1.355

Poids total. 3.865
Poids de l'échantillon moyen analysé. 100

Zinc trouvé. 0 gr. 0030 0 0300 0 1159

Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.

Quantité de zinc trouvé
rapportée

à 1.000 gr. au poids total
en gr. en gr.

13. Homme âgé. Viscères putréfiés.

Poids des organes :

Cerveau.	620
Poumons.	460
Cœur.	100
Intestins.	920
Estomac.	200
Foie, rate et reins.	1.050

Poids total. 3.350

Poids de l'échantillon moyen ana-
lysé. 418

Zinc trouvé. 0 gr. 0155 0 0370 0 1239

Destruction des matières organiques par
le procédé Ogier.

14. Les mêmes viscères.

Poids total.	3.350
Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.	418

Zinc trouvé. 0 gr. 0162 0 0387 0 1298

Destruction des matières organiques par
le procédé Ogier.

15. Homme âgé. Viscères frais.

Poids des organes :

Cerveau.	1.430
Poumons.	825
Cœur et sang.	550
Estomac.	170
Intestins.	1.400
Foie, rate et reins.	1.280

Poids total. 5.655

Poids de l'échantillon moyen ana-
lysé. 200

Zinc trouvé. 0 gr. 0082 0 0410 0 2318

Destruction des matières organiques par
le procédé Denigès.

Quantité de zinc trouvé
rapportée

à 1.000 gr. au poids total
en gr. en gr.

16. Homme soixante-dix ans. Viscères frais.
Mort à la suite de plusieurs coups de
couteau.

Poids des organes :

Cerveau.	1.030
Poumons, cœur et sang.	1.500
Estomac et langue.	710
Intestins.	1.660
Foie, rate et reins.	1.832

Poids total. 6.735

Poids de l'échantillon moyen ana-
lysé. 400

Zinc trouvé. 0 gr. 0192 0 0480 0 3232

Destruction des matières organiques par
le procédé Ogier.

17. Les mêmes viscères :

Poids total. 6.735

Poids de l'échantillon moyen ana-
lysé. 300

Zinc trouvé. 0 gr. 0160 0 0533 0 3592

Destruction des matières organiques par
le procédé Ogier.

II. — CHEZ LE FŒTUS HUMAIN :

18. Fœtus humain de cinq mois.

Poids total. 420

Poids de l'échantillon moyen ana-
lysé. 100

Zinc trouvé. 0 gr. 0028 0 0280 0 0118

Destruction des matières organiques par
le procédé Ogier.

19. Le même fœtus :

Poids total. 420

Poids de l'échantillon moyen ana-
lysé. 100

Zinc trouvé. 0 gr. 0030 0 0300 0 0126

Destruction des matières organiques par
le procédé Ogier.

Quantité de zinc trouvé rapportée	
à 1.000 gr. en gr.	au poids total en gr.

20. Le même fœtus :

Poids total.....	420		
Poids de l'échantillon moyen ana-			
lysé.....	100		
Zinc trouvé.....	0 gr. 0033	0 0330	0 0138
Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.			

III. — DANS DIVERS ORGANES HUMAINS :

21. Cerveau.

Poids total.....	1.030		
Poids de l'échantillon moyen ana-			
lysé.....	200		
Zinc trouvé.....	0 gr. 0090	0 0450	0 0463
Destruction des matières organiques par le procédé Ogier.			

22. Cerveau.

Poids total.....	800		
Poids de l'échantillon moyen ana-			
lysé.....	100		
Zinc trouvé.....	0 gr. 0053	0 0530	0 0424
Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.			

23. Poumons.

Poids total.....	1.250		
Poids de l'échantillon moyen ana-			
lysé.....	100		
Zinc trouvé.....	0 gr. 0036	0 0360	0 0450
Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.			

24. Poumons.

Poids total.....	1.030		
Poids de l'échantillon moyen ana-			
lysé.....	50		
Zinc trouvé.....	0 gr. 0015	0 0300	0 0309
Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.			

		Quantité de zinc trouvé rapportée	
		à 1.000 gr. en gr.	au poids total en gr.
25.	Poumons, cœur et sang.		
	Poids total.....	1.500	
	Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	200	
	Zinc trouvé.....	0 gr. 0061	0 0305 0 0457
	Destruction des matières organiques par le procédé Ogier.		
26.	Estomac et langue.		
	Poids total.....	710	
	Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	200	
	Zinc trouvé.....	0 gr. 0051	0 0255 0 0181
	Destruction des matières organiques par le procédé Ogier.		
27.	Estomac.		
	Poids total.....	250	
	Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	100	
	Zinc trouvé.....	0 gr. 0041	— 0 0102
	Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.		
28.	Intestins.		
	Poids total.....	1.230	
	Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	100	
	Zinc trouvé.....	0 gr. 0012	0 0120 0 0147
	Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.		
29.	Intestins.		
	Poids total.....	1.200	
	Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	100	
	Zinc trouvé.....	0 gr. 0012	0 0120 0 0144
	Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.		

		Quantité de zinc trouvé * rapportée	
		à 1.000 gr. en gr.	au poids total en gr.
30.	Intestins.		
	Poids total.....	1.660	
	Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	200	
	Zinc trouvé.....	0 gr. 0032	0 0160 0 0265
	Destruction des matières organiques par le procédé Ogier.		
31.	Foie.		
	Poids total.....	900	
	Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	500	
	Zinc trouvé.....	0 gr. 0008	0 0160 0 0144
	Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.		
32.	Reins.		
	Poids total.....	235	
	Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	50	
	Zinc trouvé.....	0 gr. 0030	— 0 0141
	Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.		
33.	Cœur et sang.		
	Poids total.....	350	
	Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	100	
	Zinc trouvé.....	0 gr. 0033	— 0 0115
	Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.		
34.	Cœur et sang.		
	Poids total.....	250	
	Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	50	
	Zinc trouvé.....	0 gr. 0022	— 0 0110
	Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.		
35.	Rate.		
	Poids total.....	220	
	Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	50	
	Zinc trouvé.....	0 gr. 0022	— 0 0097
	Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.		

IV. — DANS LE LAIT DE FEMME,
L'URINE ET LES OS.

Quantité de zinc trouvé
rapportée
à 1.000 gr. au poids total
en gr. en gr.

36. Lait de femme différentes.

Quantité totale..... 550 c.c.
Quantité analysée 550 c.c.
Zinc trouvé..... 0 gr. 0007 0 0013 —
Destruction des matières organiques par
calcination.

37. Urine de 48 heures chez un homme.

Quantité totale..... 2.900 c.c.
Quantité analysée..... 2.900 c.c.
Zinc trouvé..... 0 gr. 0005 0 00017 —
Destruction des matières organiques par
calcination.

38. Os d'un vieillard de soixante-dix ans.
(tibia).

Quantité analysée..... 90
Zinc trouvé..... Trace. Trace. —
Destruction des matières organiques par
calcination.

39. Les os d'un nouveau-né.

Quantité analysée..... 63
Zinc trouvé..... Trace. Trace. —
Destruction des matières organiques par
calcination.

LE ZINC CHEZ LES ANIMAUX

40. Chien. Viscères frais.

Les organes :

Foie, rate, reins.....
Poumons, cœur et sang.....
Estomac et intestins..... 1.450
Poids de l'échantillon moyen ana-
lysé..... 200
Zinc trouvé..... 0 gr. 0048 0 0244 0 0348
Destruction des matières organiques par
le procédé Ogier,

		Quantité de zinc trouvé rapportée	
		à 1.000 gr. en gr.	au poids total en gr.
41. Les mêmes viscères.			
Poids total des viscères.....	1.450		
Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	200		
Zinc trouvé.....	0 gr. 0052	0 0260	0 0377
Destruction des matières organiques par le procédé Ogier.			
42. Chien. Viscères frais.			
Les organes :			
Foie, rate et reins,			
Poumons, cœur et sang,			
Estomac et intestins.			
Poids total des viscères.....	1.720		
Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	200		
Zinc trouvé.....	0 gr. 0054	0 0270	0 0464
Destruction des matières organiques par le procédé Ogier.			
43. Les mêmes viscères.			
Poids total des viscères.....	1.720		
Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	200		
Zinc trouvé.....	0 gr. 0057	0 0285	0 0490
Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.			
44. Chien.			
Les organes :			
Foie, rate et reins,			
Poumons, cœur et sang,			
Estomac et intestins.			
Poids total des viscères.....	2.370		
Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	600		
Zinc trouvé.....	0 gr. 0250	0 0416	0 0987
Destruction des matières organiques par le procédé Ogier.			
45. Les mêmes viscères.			
Poids total des viscères.....	2.370		
Poids de l'échantillon moyen ana- lysé.....	50		
Zinc trouvé.....	0 gr. 0021	0 0420	0 0995
Destruction des matières organiques par le procédé Denigès.			

Quantité de zinc trouvé
rapportée

à 1.000 gr. au poids total
en gr. en gr.

46. Lapin.

Les organes :

Foie, rate et reins,
Poumons, cœur et sang,
Estomac et intestins.

Poids total des viscères..... 850

Poids de l'échantillon moyen ana-
lysé. 200

Zinc trouvé..... 0 gr. 0106 0 0530 0 0450

Destruction des matières organiques par
le procédé Ogier.

47. Les mêmes viscères.

Poids total des viscères..... 850

Poids de l'échantillon moyen ana-
lysé. 100

Zinc trouvé..... 0 gr. 0056 0 0560 0 0476

48. Cobaye.

Les organes :

Foie, rate et reins,
Poumons, cœur et sang,
Estomac et intestins.

Poids total des viscères..... 120

Poids de l'échantillon moyen ana-
lysé. 60

Zinc trouvé..... 0 gr. 0006 0 0100 0 0012

Destruction des matières organiques par
le procédé Ogier.

*
**

Afin de permettre de mieux comparer les résultats rapportés précédemment, nous les avons réunis sous forme de tableaux :

I. Le zinc chez l'homme :

(Résultats rapportés à 1.000 grammes d'organes)

Numéro des analyses....	FŒTUS			ENFANT		ADULTE			
	18	19	20	1	2	3	4	5	6
Age.....	5 mois	5 mois	5 mois	3 mois	23 jours et 3 mois	Jeune femme	Homme de 18 ans	Homme de 18 ans	Femme de 24 ans
Zinc trouvé..... (organes frais)	0,0280	0,0300	0,0330	0,0088	0,0137	0,0145	0,0154	0,0160	0,0205

Numéro des analyses....	ADULTE (suite)			VIEILLARD					
	7	8	10	12	13	14	15	16	17
Age.....	Homme	Femme de 23 ans	Femme de 40 ans	Femme	Homme	Homme	Homme	Homme de 70 ans	Homme de 70 ans
Zinc trouvé..... (organes frais)	0,0229	0,0231		0,0300	0,0370	0,0387	0,0410	0,0480	0,0533
Zinc trouvé..... (organes putréfiés)			0,0260						

En résumé, cette série d'expériences montreraient que la présence du zinc est constante dans les viscères humains, et que la proportion en augmente avec l'âge du sujet. Elle varierait ainsi depuis l'enfant de 3 mois jusqu'à l'homme de 70 ans de 0 gr. 0009 à 0 gr. 005 pour 100.

Le zinc paraît donc être un élément normal de l'organisme humain; mais à côté du zinc normal, des apports incessants, au cours de la vie, viennent en produire dans les viscères l'accumulation de quantités *pseudo-normales*, en somme, analogues, bien qu'infiniment supérieures aux

traces *pseudo-normales d'arsenic*, définies par M. E. KOHN-ABREST. (1)

Au point de vue de la pratique des expertises toxicologiques, nos expériences montrent enfin qu'il n'y a pas lieu d'attacher dans les conclusions de l'importance à la présence des doses appréciables de zinc, même si elles atteignent 0 gr. 005 pour 0/0 de l'échantillon moyen des viscères.

Elles confirment donc les résultats obtenus par certains de nos devanciers.

2° Répartition du zinc dans les divers organes humains :

(Résultats rapportés au poids total)

	Cerveau		Poumons		Poumons cœur et sang	Estomac et langue	Estomac
	1030	800	1250	1030	1500	710	250
Poids total en grammes d'organes frais..	1030	800	1250	1030	1500	710	250
Numéro des analyses	21	22	23	24	25	26	27
Zinc trouvé.....	0,0463	0,0424	0,0450	0,0309	0,0457	0,0181	0,0102

	Intestins			Foie	Reins	Cœur et sang	
	1230	1200	1660	900	235	350	250
Poids total en grammes d'organes frais..	1230	1200	1660	900	235	350	250
Numero des analyses	28	29	30	31	32	33	34
Zinc trouvé.....	0,0147	0,0144	0,0265	0,0141	0,0141	0,0115	0,0110

(1) E. KOHN-ABREST, *Bul. Soc. Méd. Légale*, 1918.

CONCLUSIONS

De nos recherches, il résulte effectivement que :

1° Le zinc existe dans tous les organes du corps humain. La proportion augmente avec l'âge du sujet; elle oscille entre dix et cinquante milligrammes par kilogramme de viscères.

2° Les organes qui en contiennent le plus sont, par ordre décroissant :

Le cerveau;

Les poumons;

L'estomac;

Les intestins;

Le foie;

Les reins;

Le cœur;

La rate.

Les os contiennent des traces de zinc;

L'urine fort peu (0 gr. 00017 par litre);

Le lait de femme environ 0 gr. 0013 par litre.

3° Le zinc existe probablement aussi dans le corps de tous les animaux.

Vu, bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,

GUERBET.

Vu :

Le Doyen de la Faculté,

H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

